

SCORR—

如果说爱曾一度让这个世界生生不息的话，在今天，这一角色却是由半导体芯片来扮演。它无处不在，从闹钟到超级计算机。但它同时也让我们付出了环境健康的代价。这些芯片的生产需要消耗数百万加仑的淡水，同时还使用数十万加仑的有机溶液和腐蚀性物质，如硫酸和过氧化氢。这些物质的生产、储存、及运输都须特别谨慎。另外，由于这些物质中有的是已知或被怀疑为人类致癌物质，因对健康影响的疑虑，那些声称健康状况因工作暴露而受到损害的工人在对半导体公司的诉讼中已经花掉数百万美元。不过，一种使用二氧化碳取代有害溶剂的生产新工艺可能会给此类健康风险划上一个句号。

形成抗蚀层

集成电路的生产依赖于光刻技术。在光刻过程中，硅片表面被涂上了一层光化反应聚合物，即光阻材料。集成电路的生产依赖光刻工艺在芯片电路的各个层面刻制设计好的电路。这一过程要求从硅片上有选择地去除硬化了的涂层（抗蚀剂），保证精密而复杂的电路完好无损。光阻材料在曝光后会硬化，经过几道生产工序，晶片表面特定的区域被剥离后，最后对硅片表面进行硬化处理，使其能够承受后续生产工序。

使用光阻材料的目的是为了蚀刻硅片、刻制电路图案。这一过程有点类似于在蛋糕上做图案，先将选好的图案布放在蛋糕上，然后在上面撒糖粉。去掉图案布，图案就留在蛋糕上。硅片的生产也极其相似，只是去掉“图案布”的难度要大得多。

光阻材料的具体组成是各公司的秘密，各家公司使用的抗蚀剂也各不相同。但通常光阻材料的成份包含丙二醇甲醚乙酸酯（溶剂）、酚醛（一种苯酚甲醛树脂）和重氮萘醌（感光剂）等。

半导体行业要解决的问题就

是去掉光阻层。据洛斯阿拉莫斯国家实验室（Los Alamos National Laboratory）一项新型光阻材料去除工艺的研究员 Craig Taylor 介绍，目前半导体行业一般利用以下三类工艺中的一种来去除光阻材料：酸或碱水溶剂、无水有机溶液（通常含少量卤化或多环芳香烃）、或用氧或氟等强氧化元素的射频等离子反应。经上述方法处理后，芯片要用高纯度的水进行清洗，再用异丙醇干燥芯片表面。一个标准规模的芯片厂正常生产一天，要产生数百万加仑的污水。

此外，随着半导体芯片越做越小，信息储量越来越大，处理速度越来越快，从硅片表面除去各种微小颗粒就更为重要。Taylor 说，按照目前集成电路的尺寸（一般小于 0.13 微米），就必须去除所有大于或等于 0.1 微米的颗粒。

一种环保型技术

本报记者正在采访美国某公司
微电子部门的一位工程师

他说：“由于表面边界层的限制，现行清洗技术，如液体或高压（液体）喷射清洗已无法洗去0.1微米的颗粒”。液体流动时，中间的液体流动速度要快一些，越靠近边缘，流动速度就越慢。用来清洗硅片的流体也存在这种情况。因此，当颗粒越来越小时，就越来越难以达到使这些颗粒从硅片表面冲掉的流动速度。

如果能够引入一种亲环境工艺来除去光阻材料及其它残留物质，那么无论是半导体行业，还是环境，都将受益匪浅。Taylor等人所研究的冠名为SCORR(Supercritical CO₂ Resist Remover，超临界二氧化碳光阻材料去除工艺)的技术就是为了实现这一目的。

超临界清洗剂

超临界二氧化碳技术是对二氧

化碳气体加温加压，使其成为液态，然后再进入“超临界”状态，就形成了超临界二氧化碳。超临界二氧化碳同时具备气体和液体的许多特性。Taylor对其作出的解释是这样的：“你将一个容器内装入一半液体，然后煮沸，当液体转化为气体（蒸汽）时，气体压力增大，液体密度减小，气相密度增加。最后两者达到相同的密度，这就是临界点。此时继续加热，就进入了超临界状态。此时，你得到的物质具备液体的密度，但也具备气体的多种特性——没有表面张力，黏度极低，无孔不入，包括可以打破光阻材料与半导体硅片表面之间的结合面。”这些气体特性使得超临界流体的流动更贴近物体表面，因而与现有技术相比，它可以剥离更小的颗粒。

在1,080压力单位/平方英寸压力下，二氧化碳的临界点大约是80华氏度(摄氏26.7度)。据Taylor说，许多物质都可实现超临界状态，但用二氧化碳清理微芯片具有几项优势。他说：“水，或氩气、乙烯、丙烷等都可以实现超临界状态，但用于芯片

清理都有致命的弱点。”例如，乙烯和丙烷的溶解性要优于二氧化碳，但极易爆炸。氩气安全性要高一些，但溶解性不足。水要在极高的温度—705华氏度(摄氏373.5度)及高压下才能进入超临界状态。Taylor说：“二氧化碳价格低廉，对环境无害，且不可燃。随着芯片制造业的进步，所要求的芯片体积将越来越小，要求有一种能够深入集成电路的纵（穿过光阻层的垂直孔）横沟壑的清洗技术。超临界流体基本没有表面张力，黏度与气体相似，可对这些微小空间进行清洗。”SCORR工艺已显示出其在清洗小至7微米级功能件的有效性。而7微米是半导体行业的现行基准。

Taylor说，SCORR工艺使用纯净二氧化碳来完成最后的冲洗，因而节约了数百万加仑的水，更不用提废水中所含的必须进行处理的污染物。而且，干燥阶段也不使用酒精，而是通过降低超临界二氧化碳的压力，使其恢复气体状态，实现晶片的干燥和清洁。Taylor说，由于工人不再受到目前湿清洗技术所使用的腐蚀性、有毒、高度可燃的产品的暴露，该项技

术还可增加生产的安全性。

洛斯阿拉莫斯国家实验室的SCORR研究项目大约在四年前启动，它与加州帕洛阿尔托市的Agilent技术公司及新罕布什尔州纳舒厄市的GT设备技术公司合作。从那时候起，GT设备技术公司组就建了一家名为SC流体的公司专门开发研制运用SCORR技术的清洗(剥离)器。

SC流体公司技术副总裁David Mount说，光阻材料的去除是半导体行业面临的一个主要技术难关。他说：“在半导体晶片生产过程中，在整套工序中，有机光阻材料大约要反复用30多次。”Mount说，光阻材料是以三维方式涂上去的——也就是说，光

阻材料的厚度是通过一层一层涂布实现的，而不是一次到位，然后再除去。目前的工艺包括用光阻材料制作线路图，蚀刻，然后除去掩模。这一过程通常是采用等离子“烧去”不需要的材料，然后用溶剂湿工作台冲洗法除去残余物来完成的。最后，再用脱离子水冲洗，用异丙醇干燥。异丙醇暴露会引起眼、鼻、喉黏膜刺激，并增加流产风险。Mount说：“使用超临界二氧化碳技术，晶片进去时是干的，出来时也是干的。整个过程中不使用酒精。”

Mount对SCORR系统的工作原理进行了解释：晶片由机

器人引导装置送入不锈钢或碳等钢制成的压力容器。超临界二氧化碳和少量相对无害的助溶剂混合（通常5%或更少），以增加超临界流体的溶解度。该流体并不能溶解光阻材料——尽管有的研究人员正在研究二氧化碳可溶的光阻材料——而是切断晶片与聚合物的结合面，使光阻材料从硅片表面浮起。Mount说：在这一工艺的最后阶段，我们降低压力，使二氧化碳回到气体状态，仅留下少量含助溶剂和光阻材料的溶液。助溶剂可以回收再利用，光阻材料可以通过过滤除掉。“洛斯阿拉莫斯试验中所实验的一种助溶剂是碳酸丙烯。该助溶剂闪点极高，冰点极低，职业安全及健康管理局(OSHA)并未列明其暴露限值，也不属于已知的人类致癌物质。

SC流体公司已经开发出一套使用SCORR技术的全自动系统，名为“Arroyo”。Arroyo系统的生产能力可以分两批同时加工50个晶片，每批25个。该系统的工序模块包括一个可以容纳150 mm或200 mm晶



更清洁的清洁室：

Arroyo系统采用超临界二氧化碳清洗半导体芯片，它能减少使有机溶剂量，因而减少了有毒废物的排放，减少了水资源的消耗。

片的压力容器和一套流体输出/分离系统。输出/分离系统可按所要求的温度和压力输出气态、液态、或超临界状态的二氧化碳。还可与超临界二氧化碳一起，向压力容器内以准确的浓度供入助溶剂或表面活性剂混合物（在另一道工序中，表面活性剂被用来除去晶片表面光阻材料之外的其它颗粒）。

完成晶片的清洁之后，由分离机构将二氧化碳与助溶剂、表面活性剂、及从晶片表面清洗掉的光阻材料微粒分离。二氧化碳可储存后再利用，光阻材料碎片按废物处理。

对超临界技术的分析

Mount 说，二氧化碳价格低廉，通常从酒精发酵厂或水泥厂的石灰炉采集回收，也可以从燃煤、燃油、或燃气发电厂废气中回收。他说，无论是从环保角度，还是从经济角度，二氧化碳都具备许多实质性的好处。“我们估计二氧化碳技术与标准的湿洗技术相比，可节约 99% 的化学原料，环境利益也很明显。应记住，我们此处讨论的是减少处理过程中有机溶剂的使用。我们的技术也使用酸洗，因为要除去氧化物及金属污染物，必须用酸洗。SCORR 技术仅适用于去除光阻材料掩模及其它聚合物。”

Mount 说，他的公司正在开发的设备将同时取代等离子灰化器（价格约为 120 万美元）和溶剂湿洗工作台（价格约为 250 万美元），该设备的价格估计在 240 万美元的水平。他觉得，主要的经济利益将源于设备运行成本的降低（因为用户可以省掉冲洗和干燥工序）并免除处理有机溶剂的成本花费。“算上化学品成本和电力成本，传统技术的成本是 25 美元/芯片/层”，他说：“而采用我们的技术，我们预测的成本约在 8 美元左右/芯片/层。溶剂价格昂贵，货架寿命短，购买成本和处理成本都很高。二氧化碳的价格要低得多，而我们的系统又是一个封闭系统。二氧化碳可以回收再利用。你所做的就是偶尔充充

气。”

根据 Mount 提供的信息，该系统目前处于开发过程的 α 阶段（测试阶段）。SC 流体公司有望在短期内向 IBM 公司交付两套 β 系统供试用。洛斯阿尔莫斯项目的长期合作者，Agilent 半导体产品团体产品经理 Karl Tiefert 也正对新系统的测试结果拭目以待。Tiefert 说：“我之所以参与这个项目，是因为至少从表面层看，它给工商业及环保提供了极大的机遇。该项技术如果能被应用于半导体生产，它必将取代会破坏环境的湿清洗技术并大大减少水的消耗。这是一项奇妙的技术，关键是要开发出性能可靠的设备。

据 Tiefert 介绍，SCORR 技术能否取得商业性成功将取决于设备的可靠性。他说：“半导体行业生产量非常大，如果能够证明设备的可靠性，那么推广使用几乎不会有阻力。”

位于德克萨斯州奥斯汀由 13 家半导体生产企业组成的 International Sematech 财团环境安全和健康部经理 Coleen Miller 认为，一旦被证实，洛斯阿拉莫斯国家实验室开发的超临界二氧化碳技术将受到半导体行业和环保界极大的欢迎。她同时提出警告说：“该项技术仍处在初级发展阶段。我们的目标之一就是继续寻求更具有亲环境性的芯片生产技术以及可有效生产新一代半导体产品的技术。可使 SCORR 技术获得双赢的不仅仅是其亲环境性，还在于其可能适用于制造体积更小的半导体元件。”

加利福尼亚州圣何塞半导体工业协会环境安全与健康经理 Chuck Fraust 说，半导体工业协会认为此项技术并没有什么不好。“我们的顾虑是如何将它商业化，”他说：“现在面临的问题是如何将这套系统与现行的光刻技术结合起来。这项技术只能用于下一代的清洁室。要将此项技术通过改造应用到已有的生产设施上成本太高。”

Fraust 补充说，推出任何一项新技术都必须进行规范的质量控制，以向用户保证他们所得到的产品至少不比原来换掉的差，如果不能做到更

好的话。“在我看来，任何有兴趣使用此项技术的人首先都会进行广泛的成本分析，并搞清楚此项技术从装备至投入正式生产所需的周期。”他说。

半导体业对新技术的高要求可能是推广此项技术的一个障碍。Fraust 说：“我认为这件事情由一个小公司来承担会存在巨大的困难。他们最终可能要与大生产企业合作。”

Mount 强调，这一套系统实际上是为下一代产品设计的，它更适合在新的生产线上使用，而不适合在已有生产设施上进行改造。他说：“也许在将来的某一天，在现有设施上进行改造将有经济的可行性。但就目前而言，此项技术只适用在新的生产线上。”

Miller 说，半导体行业必须从工艺角度对此项技术进行评价，看看对基础设施的要求有何不同，以及如何才能将其应用到生产线上。如果我们能够发展这项技术并用在新的生产线上，那么，这项技术就具备了经济意义。不管怎样，努力寻求更优越的光阻材料去除技术，寻求更利于环境和职工健康的技术，寻求可降低自然资源消耗的技术，都将给整个半导体行业及全人类带来巨大的利益。

-Lance Frazer

译自 *Environmental Health Perspectives*
109: A382 - 385 (2001)

参考读物

Braun AE. Photostrip faces 300mm, copper and low-k convergence. *Semiconductor International* 23 (10): 78 - 90 (2000). Available online: <http://www.semiconductor.net/~semiconductor/issues/2000/200009/six0009photo.asp>.

Pacific Northwest Pollution Prevention Resource Center. Supercritical carbon-dioxide cleaning technology review (1996). Available online: <http://www.pnrc.org/pnrc/p2tech/co2/co2intro.html>.

Supercritical Fluids Research home page, Los Alamos National Laboratory. Available online: http://scrub.lanl.gov/html/scf/technologies/research_scrr_nn.htm.